

PRODUCTION OF CATALYST

Publication number: JP2000015097

Publication date: 2000-01-18

Inventor: ISHII MASARU

Applicant: TOYOTA MOTOR CORP

Classification:

- international: **B01D53/94; B01J23/38; B01J37/03; B01D53/94;
B01J23/38; B01J37/00; (IPC1-7): B01J23/38;
B01D53/94; B01J37/03**

- European:

Application number: JP19980184508 19980630

Priority number(s): JP19980184508 19980630

Report a data error here

Abstract of JP2000015097

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst producing method capable of uniformly dispersing noble metal particles in a carrier and easily controlling the particle size of the noble metal particles.

SOLUTION: A catalyst producing method consists of a process for preparing a noble metal colloid soln. by mixing a noble metal salt with an org. polymer, a metal alkoxide decomposing process mixing metal alkoxide with the noble metal colloid soln. and subsequently hydrolyzing metal alkoxide and a baking process drying and baking the mixture obtained by the metal alkoxide decomposing process to form a catalyst powder.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-15097
(P2000-15097A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 0 1 J 23/38	Z A B	B 0 1 J 23/38	Z A B A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/94		37/03	B 4 G 0 6 9
B 0 1 J 37/03		B 0 1 D 53/36	1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-184508

(22) 出願日 平成10年6月30日 (1998.6.30)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 石井 勝

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 貴金属粒子を担体中に均一に分散させることができるとともに、その貴金属粒子の粒径を容易に制御することのできる触媒の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の触媒の製造方法は、貴金属塩と有機ポリマーとを混合して貴金属コロイド溶液を調製する貴金属コロイド溶液調製工程と、前記貴金属コロイド溶液に金属アルコキシドを混合し、次いで該金属アルコキシドを加水分解する金属アルコキシド分解工程と、前記金属アルコキシド分解工程で得られた混合物を乾燥・焼成して触媒粉末を形成する焼成工程と、からなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 貴金属塩と有機ポリマーとを混合して貴金属コロイド溶液を調製する貴金属コロイド溶液調製工程と、

前記貴金属コロイド溶液に金属アルコキシドを混合し、次いで該金属アルコキシドを加水分解する金属アルコキシド分解工程と、

前記金属アルコキシド分解工程で得られた混合物を乾燥・焼成して触媒粉末を形成する焼成工程と、からなることを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項2】 前記有機ポリマーは少なくとも水酸基を有する請求項1に記載の触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車のエンジンなどの内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒などの触媒の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】触媒の一種に、内燃機関で発生する排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒がある。中でも、一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)の酸化と、窒素酸化物(NO_x)の還元とを同時に行ってこれらの大気汚染物質を浄化することのできる三元触媒は、自動車のエンジンで発生する排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒として多く利用されている。

【0003】このような排ガス浄化用触媒として、例えば、コーディエライトなどからなる耐熱性担体基材の表面に、アルミナからなる多孔質の担持層を形成し、その担持層に白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)などの貴金属を担持させたものが広く知られている。その製造にあたって、従来では、種々の貴金属塩を担持層に吸着させた後に適当な熱処理を施すことにより、担持層に貴金属を担持させていた。

【0004】しかしながら、この製造方法では、貴金属が担持層の表面部分に局在して担持されてしまう。それゆえ、この製造方法で得られる排ガス浄化用触媒は、酸化雰囲気で高温に加熱されたときに貴金属のシタリングが生じやすいものであった。このような貴金属のシタリングを防止するため、貴金属粒子を担持層全体に均一に分散させる技術が求められている。

【0005】一方、特開平6-31170号公報には、有機ポリマーと少なくとも2種類の金属アルコキシドとを金属塩(Pt、Pd等の貴金属塩)の共存下あるいは非共存下で共加水分解重合させて得られる複合体と多孔質無機酸化物からなる担体に、周期表の6A族及び8族から選ばれる少なくとも1種の金属を担持してなる水素化処理触媒が開示されている。この製造方法を利用すれば、貴金属粒子が担持層全体に分散しているものを得ることが可能である。

【0006】しかしながら、有機ポリマー、金属アルコ

キシド及び貴金属塩を共存状態で重合させると、それぞれが高分散に混ざりあった複合体となるため、焼成の際に形成される貴金属粒子の大きさを容易に制御することができない。従って、この製造方法を利用して製造した触媒では貴金属のシタリングを十分に抑制することができない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、貴金属粒子を担体中に均一に分散させることができるとともに、その貴金属粒子の粒径を容易に制御することのできる触媒の製造方法を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の請求項1に記載の触媒の製造方法は、貴金属塩と有機ポリマーとを混合して貴金属コロイド溶液を調製する貴金属コロイド溶液調製工程と、前記貴金属コロイド溶液に金属アルコキシドを混合し、次いで該金属アルコキシドを加水分解する金属アルコキシド分解工程と、前記金属アルコキシド分解工程で得られた混合物を乾燥・焼成して触媒粉末を形成する焼成工程と、からなることを特徴とする。

【0009】上記課題を解決する本発明の請求項2に記載の触媒の製造方法は、請求項1に記載の触媒の製造方法において、前記有機ポリマーは少なくとも水酸基を有することを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】請求項1に記載の触媒の製造方法は、貴金属コロイド調製工程、金属アルコキシド分解工程および焼成工程の一連の工程からなる。貴金属コロイド溶液調製工程では、貴金属塩と有機ポリマーとを混合して貴金属コロイド溶液を調製する。

【0011】貴金属元素の種類として、先述のPt、Rh、Pdの他に、イリジウム(Ir)、銀(Ag)などを挙げるができる。例えば、貴金属元素がPtであれば、その貴金属塩には、 $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2PtCl_4 、硝酸白金などを挙げるができる。また、有機ポリマーには、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリプロピルアルコールなどを挙げるができる。

【0012】貴金属塩と有機ポリマーとの混合方法については特に限定されないが、貴金属塩と有機ポリマーとを分散媒中で混合することが好ましい。この混合により、貴金属塩と有機ポリマーとからなる貴金属コロイド粒子が形成され、この貴金属コロイド粒子が分散媒中に分散した貴金属コロイド溶液を得ることができる。また、貴金属塩および有機ポリマーの種類(化合物種)の組み合わせを選択することにより、所定量の貴金属塩を有機ポリマーに取り込ませることができる。すなわち、所望量の貴金属元素が取り込まれた貴金属コロイド粒子

を形成することができる。

【0013】この工程では、貴金属コロイド粒子が効率的にかつ多量に形成されるように、分散媒の温度や、貴金属塩および有機ポリマーの濃度などを適宜選択して混合することが望ましい。金属アルコキシド分解工程では、前記貴金属コロイド溶液に金属アルコキシドを混合し、次いで該金属アルコキシドを加水分解する。

【0014】金属アルコキシドには、担体の主成分となる金属元素から構成されるアルコキシドを用いる。担体には、アルミナ (Al_2O_3)、シリカ (SiO_2)、ジルコニア (ZrO_2)、チタニア (TiO_2)、シリカーアルミナ、ゼオライトなどが知られているが、例えば担体をアルミナより構成するならば、担体の主成分となる金属元素はアルミニウムとなり、金属アルコキシドには、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ などを用いることができる。

【0015】この工程では、金属アルコキシドの混合方法は特に限定されるものではなく、貴金属コロイド溶液に金属アルコキシドを直接混合してもよいし、または金属アルコキシドを溶解させた金属アルコキシド溶液を調製し、この金属アルコキシド溶液を貴金属コロイド溶液と混合してもよい。また、金属アルコキシドを加水分解する際、必要に応じて水を加えてもよい。さらに、貴金属コロイド溶液に金属アルコキシドを混合した後、還流を行ってから金属アルコキシドを加水分解することが好ましい。還流を行うことにより、反応を促進し、均一なコロイド・アルコキシド溶液を得ることができる。

【0016】さらに、金属アルコキシドが効率的にかつ多量に加水分解するように、溶液の温度や、金属アルコキシドの濃度などを適宜選択して混合することが望ましい。焼成工程では、金属アルコキシド分解工程で得られた混合物を乾燥・焼成して触媒粉末を形成する。この混合物の乾燥方法については、貴金属コロイド粒子と、金属アルコキシドを構成していた金属元素を含む分解物と一緒に得られれば、特に限定されるものではない。混合物の溶媒の量が多ければ、滷過を行ってから乾燥してもよい。

【0017】次いで、この乾燥物を焼成すると、金属アルコキシドの分解物の金属元素が酸化されて酸化物となり、この金属元素を主成分とする酸化物粒子を形成する。また同時に、貴金属コロイド粒子中の貴金属元素が単体化して貴金属粒子を形成する。このとき、貴金属元素は、有機ポリマーを介して金属アルコキシドの金属元素に囲まれた状態にあるため、貴金属元素は、同じ貴金属コロイド粒子に取り込まれたものどうしてしか凝集できない。それゆえ、形成される貴金属粒子は小さな粒径に制御される。その結果、金属アルコキシドを構成していた金属元素を主成分とする酸化物粒子と、この酸化物粒子中に微細に分散した貴金属粒子とからなる触媒粉末が合成される。

【0018】なお、焼成における焼成雰囲気、焼成温度および焼成時間などの焼成条件は適宜選択する。こうして得られた触媒粉末の用途は、含まれている貴金属粒子（貴金属元素）の種類によって種々選択することができる。特に限定されるものではない。例えば、Pt、Rh、Pdなどよりなる貴金属粒子を含む触媒粉末は、自動車のエンジンなどの内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒として利用することができる。

【0019】以上のように、請求項1に記載の触媒の製造方法では、貴金属塩と金属アルコキシドとを混合する前に、有機ポリマーを用いて貴金属コロイド溶液を調製する貴金属コロイド溶液調製工程を設けたことに大きな特徴があり、担持層に担持される貴金属粒子の粒径を容易に小さく抑えることができる。それゆえ、この製造方法により貴金属粒子の粒径が小さく制御されて製造された触媒は、酸化雰囲気で高温に加熱されても、貴金属粒子のシタリングが生じにくいものである。

【0020】また、焼成工程において、貴金属元素が同じ貴金属コロイド粒子に取り込まれたものどうしてしか凝集できないことを利用して、所望量の貴金属元素が取り込まれた貴金属コロイド粒子を形成することにより、所望の粒径の貴金属粒子を容易に形成することができる。請求項2に記載の触媒の製造方法は、有機ポリマーとして、少なくとも水酸基を有するものを用いる他は、請求項1に記載の触媒の製造方法と同様にして実施することができる。

【0021】有機ポリマーの水酸基は、水溶性の液に対して親和性にある。それゆえ、貴金属コロイド溶液調製工程において水溶性の溶液を調製すれば、有機ポリマーは、その水酸基を外（溶液）に向けて貴金属塩を取り込むようになる。このとき、還流を行うことが好ましい。この還流により、貴金属塩の貴金属元素を還元することができる。こうして還元された貴金属元素は、有機ポリマーの水酸基に容易に結合できる。

【0022】続く金属アルコキシド分解工程において、金属アルコキシドを適当な混合条件で貴金属コロイド溶液に混合してやれば、一方の金属アルコキシドで加水分解を起こさせ、他方の金属アルコキシドで水酸基と反応させることができる。その結果、表面に金属アルコキシドの金属元素が結合した貴金属コロイド粒子が生成される。

【0023】次いで焼成工程において、金属アルコキシド分解工程で得られた混合物を乾燥させると、表面に金属元素を結合している貴金属コロイド粒子は、さらに金属アルコキシドを構成していた金属元素を含む分解物に取り囲まれる。従って、貴金属元素は、有機ポリマーを介してさらに金属アルコキシドの金属元素に囲まれた状態となる。それゆえ、続く焼成において、貴金属元素の凝集が起こりにくくなり、金属アルコキシドを構成して

いた金属元素を主成分とする金属粒子と、この金属粒子中に分散したさらに粒径の小さな貴金属粒子とからなる触媒粉末が合成される。

【0024】この触媒粉末では、貴金属粒子の粒径が極めて小さく制御されている。それゆえ、この触媒粉末では、酸化雰囲気で高温に加熱されたとしても、貴金属粒子のシンタリングがほとんど生じることがない。

【0025】

【実施例】請求項1または請求項2に記載の触媒の製造方法により、Pt、Rh、Pdなどよりなる貴金属粒子を含む触媒粉末を製造したならば、この触媒粉末を用いてペレット状の成形体を成形することにより、排ガス浄化用触媒を得ることができる。

【0026】また、担体基材を用意し、この担体基材の表面に触媒粉末よりなる層を形成することにより、担体基材と、該担体基材の表面を被覆する多孔質の担持層と、該担持層に担持された貴金属とから構成される排ガス浄化用触媒を得ることもできる。この場合、担体基材には、コーディエライトなどの耐熱性セラミックスよりなるモノリス担体基材や、金属箔製のメタル担体などを用いることができる。

【0027】このような排ガス浄化用触媒を製造する場合には、例えば次の手順で貴金属担持層を形成することができる。まず、触媒粉末と適当な分散媒と混合してスラリーを調製し、このスラリーを担体基材の表面にコーティングする。次いで、適当な焼成条件で焼成する。このとき、スラリーのコーティング方法については特に限定されないが、例えば、このスラリーに担体基材を浸漬することで容易にコーティングすることができる。また、焼成における焼成雰囲気、焼成温度および焼成時間などの焼成条件は、触媒粉末の種類に応じて適宜選択する。

【0028】なお、担持層は、 NO_x 吸収元素やセリウム酸化物が担持されているものでもよい。 NO_x 吸収元素としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類元素から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。また、セリウム酸化物は酸素吸蔵・放出作用を有するため、より優れた触媒性能を得ることができる。このCeはZrとの複合酸化物（Ce-Zr酸化物）として安定化した状態で担持することが好ましい。なお、Ce/Zr比は0.1～10の範囲にあることが好ましい。

【0029】担持層に NO_x 吸収元素やCe-Zr酸化物を担持させる方法として、担持層を形成するときに、触媒粉末のスラリーに NO_x 吸収元素やCe-Zr酸化物、またはそれらの原料物質を添加し、そのスラリーを担体基材の表面にコーティングして焼成する方法が挙げられる。この焼成の際に、 NO_x 吸収元素やCe-Zr酸化物が担持層に担持される。

【0030】あるいは、担持層を形成したあとに、 NO_x

吸収元素やCe-Zr酸化物をその担持層に担持させる方法もある。例えば、 NO_x 吸収元素やCe-Zr酸化物を含む溶液を調製し、その溶液を担持層の表面に含浸させ、次いで適当な焼成条件で焼成することで、 NO_x 吸収元素やCe-Zr酸化物をその担持層に担持させることができる。

【0031】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、以下の説明において、「部」とは重量部のことを意味するものとする。

（実施例1）本発明の触媒の製造方法により、以下のようにして、アルミナの酸化物粒子と、この酸化物粒子中に分散したPtの貴金属粒子とからなる触媒粉末を製造した。その工程の流れを図1に示す。

〔貴金属コロイド溶液調製工程〕Ptの塩である $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を0.438g秤量し、これを500gのエタノールに溶解した。続いて、この溶液に有機ポリマーであるポリビニルアルコール（PVA）を混合した。ここでは、 $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ のPtモル換算で約50倍に相当する量のPVAを混合した。続いて、PVAが混合された溶液を約80℃で還流した。その結果、貴金属塩が還元され、還元された貴金属塩がPVAにより包み込まれて貴金属コロイド粒子が形成された。こうして、貴金属コロイド粒子が均一に分散した貴金属コロイド溶液を調製した。

〔金属アルコキシド分解工程〕金属アルコキシドとしてアルミニウムエトキシド（ $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ）を46.7g秤量し、これを約500gのエタノールに溶解した。さらにエタノールを適量加えて溶液の濃度を0.5mol/lに調節した。この溶液と、貴金属コロイド溶液調製工程で得られた貴金属コロイド溶液とを混合した。この混合溶液を約80℃で還流した後、アルコールで希釈した純水をゆっくり添加し、アルミニウムエトキシドを加水分解した。その結果、貴金属成分を含む水酸化アルミニウムが析出した。

〔焼成工程〕金属アルコキシド分解工程で得られた溶液を減圧濾過を行うことにより、溶液から貴金属コロイド粒子と水酸化アルミニウムとを一緒に分離した。こうして分離された貴金属コロイド粒子と水酸化アルミニウムとを適当な洗浄液で洗浄した後、乾燥させた。次いで、600℃の焼成温度で5時間かけてゆっくりと焼成した。この焼成の結果、アルミナよりなる金属粒子と、この金属粒子中に微細に分散したPtよりなる貴金属粒子（Pt粒子）とからなる触媒粉末（Pt分散アルミナ粉末）が合成された。

〔排ガス浄化用触媒の形成〕こうして製造された触媒粉末を用い、コーディエライト製ハニカム担体と、アルミナよりなり、このハニカム担体の表面を被覆する多孔質の担持層と、担持層に担持されたPt粒子と、同じく担持層に担持されたCe-Zr酸化物とから構成される排ガス浄化用触媒を以下のようにして形成した。

【0032】Pt分散アルミナ粉末100部の他に、アルミナゾル70部（Pt分散アルミナ粉末100部に対してアルミナの含有量が10部である。以下で使用するものもこれと同じである。）、硝酸アルミニウム水溶液15部（硝酸アルミニウム水溶液全体に対して硝酸アルミニウムが40重量%溶解している。以下で使用するものもこれと同じである。）、Ce-Zr酸化物40部（Ce/Zr比は4）、及び水30部をそれぞれ用意し、これらを攪拌混合してコーティング用スラリーを調製した。なお、Ce-Zr酸化物は次のようにしてあらかじめ調製しておいた。

【0033】まず、粒度分布が $20\mu\text{m}$ 以下にあり、かつ比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上の CeO_2 粉末を用意した。この CeO_2 粉末をオキシ硝酸ジルコニウム水溶液に浸漬し、引き上げて 200°C で3時間乾燥させた後、空气中で 600°C の焼成温度で5時間焼成した。こうして、酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムの複合体であるCe-Zr酸化物を得た。なお、Ce/Zr比は4とした。

【0034】一方で、コーゼライト製ハニカム担体を水に浸漬してよく湿らせ、引き上げて余分な水分を吹き払った。このハニカム担体を先のコーティング用スラリーに浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、温度 80°C で20分間乾燥した。次いで、空气中において 600°C の焼成温度で1時間焼成した。この焼成体を再びコーティング用スラリーに浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、先と同じように乾燥および焼成をおこなった。

【0035】こうして、ハニカム担体の表面に、Pt粒子、およびCe-Zr酸化物が担持されたアルミナよりなる多孔質の担持層を形成した。ここでの担持層の形成量は、ハニカム担体1リットルあたり 120g であった。

（実施例2）本実施例では、実施例1と同様にして触媒粉末を得た後、以下のようにして排ガス浄化用触媒を形成した。

【0036】Pt分散アルミナ粉末100部、アルミナゾル70部、硝酸アルミニウム水溶液15部、及び水30部をそれぞれ用意し、これらを攪拌混合してコーティング用スラリーを調製した。一方で、コーゼライト製ハニカム担体を水に浸漬してよく湿らせ、引き上げて余分な水分を吹き払った。このハニカム担体を、先に調製したコーティング用スラリーに浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、温度 80°C で20分間乾燥した。次いで、 600°C の焼成温度で1時間焼成した。この焼成体を再びコーティング用スラリーに浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、先と同じように乾燥および焼成をおこなった。

【0037】こうして、ハニカム担体の表面に、Pt粒子を担持したアルミナよりなる多孔質の担持層を形成し

た。ここでの担持層の形成量は、ハニカム担体1リットルあたり 120g であった。次いで、硝酸セリウム（ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ）およびオキシ硝酸ジルコニウム（ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ）が溶解した混合水溶液に、先で担持層を形成したハニカム担体を1分間浸漬し、引き上げて余分な水分を吹き飛ばした後、温度 200°C で3時間乾燥した。次いで、空气中において 600°C の焼成温度で5時間焼成して、担持層にCe-Zr酸化物を担持させた。なおここでも、Ce/Zr比が4となるように、硝酸セリウムおよびオキシ硝酸ジルコニウムの混合水溶液として、硝酸セリウムの濃度が 0.32mol/l で、かつオキシ硝酸ジルコニウムの濃度が 0.08mol/l である混合水溶液を用いた。

（比較例1）市販のアルミナ粉末（グレース社製；MI-386）100部、アルミナゾル70部、硝酸アルミニウム水溶液15部、及び水30部をそれぞれ用意し、これらを攪拌混合してコーティング用スラリーを調製した。

【0038】一方で、コーゼライト製ハニカム担体を水に浸漬してよく湿らせ、引き上げて余分な水分を吹き払った。このハニカム担体を、先のコーティング用スラリーに浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、温度 80°C で20分間乾燥した。次いで、 600°C の焼成温度で1時間焼成した。この焼成体を再びコーティング用スラリーに浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、先と同じように乾燥および焼成をおこなった。

【0039】こうして、ハニカム担体の表面に、アルミナよりなる多孔質の担持層を形成した。ここでの担持層の形成量も、ハニカム担体1リットルあたり 120g であった。Ptの硝酸塩が所定の濃度で含まれるPt硝酸塩水溶液を調製しておき、ハニカム担体をこのPt硝酸塩水溶液に浸漬し、引き上げて 250°C で乾燥させた。こうして担持層にPtを担持させた。なお、ここでのPtの担持量は、ハニカム担体1リットル当たり 2g となるように設定した。

（比較例2）比較例1と同様にして、ハニカム担体の表面に、アルミナよりなる多孔質の担持層を形成した。

【0040】また、実施例2と同様にして硝酸セリウムおよびオキシ硝酸ジルコニウムの混合水溶液を調製した。この混合水溶液に、担持層を形成したハニカム担体を1分間浸漬し、引き上げて余分な水分を吹き飛ばした後、温度 200°C で3時間乾燥した。次いで、空气中において 600°C の焼成温度で5時間焼成して、担持層にCe-Zr酸化物を担持させた。

【0041】次いで、Ptの硝酸塩が所定の濃度で含まれるPt硝酸塩水溶液を調製しておき、ハニカム担体をこのPt硝酸塩水溶液に浸漬し、引き上げて 250°C で乾燥させた。こうして担持層にPtを担持させた。なお、ここでのPtの担持量も、ハニカム担体1リットル

当たり2gとなるように設定した。

【0042】

【評価法】上記の実施例及び比較例で作製された各排ガス浄化用触媒を触媒コンバータに収納し、自動車の2Lエンジンの排気系に装着して、このエンジンで発生する排ガスの浄化試験を行った。本試験では、以下の3種類の浄化試験を行った。

(試験1) 排ガス浄化用触媒が排ガスを50%浄化することのできる排ガスの下限温度を試験した。

【0043】この試験では、エンジンを空燃比A/F=14.6(ストイキ)で燃焼させて、排ガスを発生させた。この排ガスは、CO、HCおよびNO_xを多く含むものである。この排ガスの温度を低温側から上昇させながら、排ガス浄化用触媒によって排ガスを浄化した。このとき排ガス中に含まれる各CO、HCおよびNO_xの浄化率が50%となった温度をそれぞれ測定した。実施例及び比較例の各排ガス浄化用触媒についての試験結果を表1に示す。

(試験2) 排ガスの温度が400℃にあるときの排ガス浄化用触媒の浄化性能を試験した。

【0044】この試験では、エンジンを空燃比A/F=

14.6で燃焼させて、排ガスを発生させた。排ガスの温度を400℃に設定して、排ガス浄化用触媒によって排ガスを浄化した。このとき排ガス中のCO、HCおよびNO_x排ガス浄化率を測定した。実施例及び比較例の各排ガス浄化用触媒についての試験結果を表1に併せて示す。

(試験3) 排ガス浄化用触媒が高温の排ガスの浄化に長時間使用されると、担持層に担持されている貴金属粒子がシンタリングを起こし、浄化性能が低下してしまうことがある。そこで、高温の排ガスに対する耐久性能について、Pt粒子の粒径を指標として試験した。

【0045】この耐久試験では、空燃比A/Fを14.5を中心として、振幅：約1A/F、周期：約0.5Hzで変動させながらエンジンを50時間燃焼させて、排ガスを発生させた。この間、排ガスの温度を900℃に設定して、排ガス浄化用触媒によって排ガスを浄化した。試験後のPt粒子の平均粒径をX線回折法により測定した。実施例及び比較例の各排ガス浄化用触媒についての試験結果を表1に併せて示す。

【0046】

【表1】

	試験1の結果 50%浄化温度(℃)			試験2の結果 400℃浄化率(%)			試験3の結果 Ptの平均粒子径 (Å)
	HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x	
実施例1	309	296	299	93	90	91	125
実施例2	295	286	288	96	95	94	120
比較例1	368	360	365	79	78	75	220
比較例2	340	338	335	85	81	82	205

表1より、排ガス中に含まれる各CO、HCおよびNO_xの浄化率が50%となった温度について、実施例の排ガス浄化用触媒のその温度は、比較例のものに比べて低いことがわかる。この結果から、実施例の排ガス浄化用触媒は、比較例のものに比べて、低温における触媒性能に優れていることが明らかである。

【0047】また、排ガスの温度が400℃にあるときの排ガス中のCO、HCおよびNO_xの浄化率について、実施例の排ガス浄化用触媒のいずれの浄化率も、比較例のものに比べて高いことがわかる。この結果から、実施例の排ガス浄化用触媒は、比較例のものに比べて、排ガスの温度が400℃にあるときの排ガス浄化性能に優れていることがわかる。

【0048】さらに、耐久試験後の担持層に担持されているPt粒子の平均粒径について、実施例の排ガス浄化用触媒の平均粒径は、比較例のものに比べて小さいこと

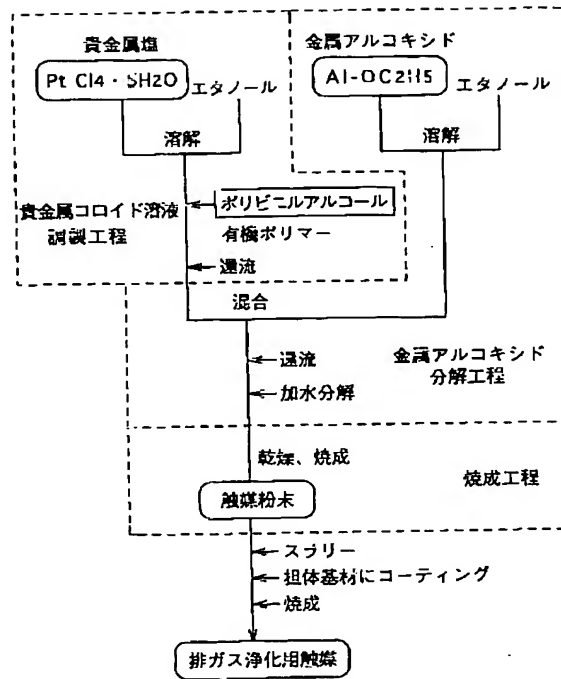
がわかる。この結果から、実施例の排ガス浄化用触媒では、比較例のものに比べて、シンタリングを起こしている貴金属粒子の頻度が小さく、浄化性能の低下が少ないことが明らかである。

【0049】なお、この耐久試験後のPt粒子の平均粒径について、実施例1の排ガス浄化用触媒よりも実施例2の方がやや小さい。この理由は次のように考えられる。実施例2では、Ce-Zr酸化物の担持が、Ce-Zr酸化物の原料溶液からの含浸担持によりPt粒子の担持とは別の工程でなされているため、Ce-Zr酸化物が実施例1のものに比べてより微細に分散している。このCe-Zr酸化物がPt粒子のシンタリングをより抑制したものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の排ガス浄化用触媒の製造における工程のチャート図である。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 BA03X
BA08X BA10X BA19X BA30X
BA41X BA42X BA43X BB02
CA02 DA01 DA02 DA03 DA05
DA06 DA08
4G069 AA03 AA08 BA01B BA13B
BA22C BA27B BA37 BB06B
BB08B BB12B BC16B BC43B
BC51B BC69A BC75B BD12B
BE06B CA03 CA09 DA06
EA19 EB18Y EB19 EC01Y
EC02Y FA02 FB09 FB15
FB30 FB34 FB57